

ROOM TEMPERATURE-CURABLE COMPOSITION

Publication number: JP5039428

Publication date: 1993-02-19

Inventor: YANASE KIYOKO; WATABE TAKASHI; OZAWA SHIGEYUKI

Applicant: ASahi GLASS CO LTD

Classification:

- International: C08K5/00; C08G65/32; C08K5/09; C08L7/02;
C08L101/10; C08G65/32; C08K5/08; C08G65/00;
C08L71/00; C08L101/00; C08G65/00; (IPC1-7):
C08K5/09; C08L71/02; C08L101/10

- European:

Application number: JP19910219271 19910806

Priority number(s): JP19910219271 19910806

Report a data error here

Abstract of JP5039428

PURPOSE: To provide a composition suitable as a sealing agent and curable in rubber-like state by water content. CONSTITUTION: A room temperature-curable composition comprises (A) a hydrolyzable silicon group-containing polymer containing a hydrolyzable silicon group obtained by introducing SiCH₃(OCH₃)₂ group to the ends of a linear polyoxypropylenepolyol which is obtained by adding propylene oxide to an initiator such as glycerol and an organic carboxylic acid salt of bismuth compound of 1 pts.wt. based on 100 pts.wt. component A, and a room temperature-curable composition further added thereto 0.3 pts.wt. caprylic acid or lauric amine. A cured product having excellent elongation is obtained therefrom.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-039428

(43)Date of publication of application : 19.02.1993

(51)Int.Cl.

C08L101/10

C08K 5/09

C08L 71/02

(21)Application number : 03-219271

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 06.08.1991

(72)Inventor : YANASE KIYOKO
WATABE TAKASHI
OZAWA SHIGEYUKI

(54) ROOM TEMPERATURE-CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: TO provide a composition suitable as a sealing agent and curable in rubber-like state by water content.

CONSTITUTION: A room temperature-curable composition comprises (A) a hydrolyzable silicon group-containing polymer containing a hydrolyzable silicon group obtained by introducing $\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ group to the ends of a linear polyoxypropylenepolyol which is obtained by adding propylene oxide to an initiator such as glycerol and an organic carboxylic acid salt of bismuth compound of 1 pts.wt. based on 100 pts.wt component A, and a room temperature-curable composition further added thereto 0.3 pts.wt. caprylic acid or lauric amine. A cured product having excellent elongation is obtained therefrom.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.07.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2993778

[Date of registration] 22.10.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(a)]

[Claim 1] The hydrolysis nature silicon radical content polymer (A) which contains one hydrolysis nature silicon radical even if few per polymer 1 molecule, and the room-temperature-curing nature constituent which contains a bismuth compound (B) below 10 weight sections to (A) 100 weight section.

[Claim 2] The room-temperature-curing nature constituent which contains the acid or an alkali (C) for a bismuth compound (B) below 10 weight sections to below 10 weight sections and (A) 100 weight section to the hydrolysis nature silicon radical content (polymer A) (A) 100 weight section which contains one hydrolysis nature silicon radical even if few per polymer 1 molecule.

[Claim 3] The room-temperature-curing nature constituent of claim 1 or claim 2 whose hydrolysis nature silicon radical is a silicon functional group expressed with the following general formula.

- SiXa R3-a (for a univalent hydrocarbon group or a halogenated hydrocarbon radical, and X, a hydrolysis nature machine and a are [the inside of a formula, and R] the integer of 1, 2, or 3)

[Claim 4] The room-temperature-curing nature constituent of claim 1 or claim 2 whose hydrolysis nature silicon radical content polymer is molecular weight 2000-50000.

[Claim 5] The room-temperature-curing nature constituent of claim 1 or claim 2 whose bismuth compound is organic carboxylate of a bismuth.

[Claim 6] The room-temperature-curing nature constituent of claim 5 whose organic carboxylate of a bismuth is bismuth-tris (2-ethylhexoate) or bismuth-tris (neo decanoate).

[Claim 7] The room-temperature-curing nature constituent of claim 2 whose acid is an organic carboxylic acid.

[Claim 8] The room-temperature-curing nature constituent of claim 2 whose alkali is an organic amine.

[Translation done.]

in Table 1.

[0033] The result of heating two three layered materials in the state of 80 degrees C and 70% compression furthermore for 24 hours, and having executed the test continuously, and heating materials the recovery is confirmed, and is shown in Table 1.

[0034] In addition, the curing catalyst, acid, and alkali which were used in Examples 1-8 are as follows.

(Curing catalyst)

Catalyst compound G: Bis(azido)-type isocyanate(s)

Catalyst compound F: Bis(azido)-type isocyanate(s)

Catalyst compound Q: Cyclic acid tin [0035] (The acid or alkali acid — epoxy-acid alkali — a hardener [0036])

(Table 1)

例	1	2	3	4	5	6	7	8
硬化剤組成物	A	A	A	A	B	C	D	A
硬化剤組成物	B	B	B	B	C	D	E	G
硬化剤組成物	—	10.0	10	100	100	100	100	100
硬化剤組成物	2.1	2.1	2.1	2.4	2.5	4.3	3.7	2.5
硬化剤組成物	3.5	3.5	3.5	3.8	3.9	5.9	5.3	6.1
硬化剤組成物	70	70	70	70	70	100	100	100
硬化剤組成物	34	37	41	47	50	55	55	59
硬化剤組成物	38	39	40	41	42	43	44	45

[0037]

Effect of the Invention The hardness coefficient which has the physical properties which were measured with this invention is obtained. Elongation is improved as compared with what was a tin compound as a catalyst compound conventionally.

[Translation done.]

(10)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-39428

(43)公開日 平成5年(1993)2月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 101/10	KAR	7167-4J		
C 08 K 5/09				
C 08 L 71/02	LQD	9187-4J		

審査請求 未請求 請求項の数 8(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平3-219271	(71)出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
(22)出願日	平成3年(1991)8月6日	(72)発明者	柳原 聖子 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72)発明者	渡部 崇 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72)発明者	小沢 茂幸 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(74)代理人	弁理士 泉名 謙治

(54)【発明の名称】 窒素硬化性組成物

(57)【要約】

【目的】シーリング剤に適用する、水分でゴム状に硬化しうる組成物を得る。

【構成】グリセリンなどのイニシエータにプロピレンオキサイドを付加させた機状のポリオキシプロピレンポリオール末端に-SiCH₃、(OCH₃)₂基を導入した加水分解性珪素基を含有する加水分解性珪素基含有重合体(A)100重量部に対し、ビスマス化合物の有機カルボン酸塩を1重量部含有する窒素硬化性組成物とそれにカプリル酸またはラウリン酸、3重量部を添加した窒素硬化性組成物。

【効果】伸びの優れた硬化物を得る。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】重合体1分子あたり少なくとも1つの加水分解性酵素基を含有する加水分解性酵素基含有重合体(A)、および(A)100重量部に対しビスマス化合物(B)を10重量部以下含有する室温硬化性組成物。
 【請求項2】重合体1分子あたり少なくとも1つの加水分解性酵素基を含有する加水分解性酵素基含有重合体(A)、(A)100重量部に対しビスマス化合物(B)を10重量部以下および(A)100重量部に対し

酸性物質または塩基性物質(C)を10重量部以下含有する室温硬化性組成物。
 【請求項3】加水分解性酵素基が下記一般式で表される酵素基である、請求項1または請求項2の室温硬化性組成物。

$-SiX, R_n$ 、
 (式中、Rは1個の炭化水素基あるいはハロゲン化炭化水素基、Xは加水分解性基、nは1、2または3の整数)

【請求項4】加水分解性酵素基含有重合体が分子量2000〜50000である、請求項1または請求項2の室温硬化性組成物。

【請求項5】ビスマス化合物がビスマスの有機カルボン酸塩である、請求項1または請求項2の室温硬化性組成物。

【請求項6】ビスマスの有機カルボン酸塩が、ビスマストリス(2-エチルヘキソート)、またはビスマストリス(ネオデカノート)である請求項5の室温硬化性組成物。

【請求項7】酸性物質が、有機カルボン酸である、請求項2の室温硬化性組成物。

【請求項8】塩基性物質が、有機アミンである、請求項2の室温硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、加水分解性酵素基含有重合体を含む室温硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】大気水中に漂着するとゴム状物質へと硬化しうる酵素基含有重合体組成物の配合物はシーリング材等の用途に使用されている。

【0003】一方ビスマス化合物は、ウレタンの触媒として有効であることは既知られており、例えば特開昭B1-235420号公報に記載されている。しかしこれまで、加水分解性酵素基含有重合体の硬化触媒として用いられた例は知られていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来加水分解性酵素基含有重合体を室温で硬化させる触媒としては、錫、鉛の有機金属触媒を使用することが一般的である。しかしこれらの触媒はウレタン製造に適した触媒であり、加水分

2

解性酵素基含有重合体の硬化触媒として使用した場合得られる硬化物の伸びが十分でなく、新たな硬化触媒の開発が望まれている。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、前述の問題点を解決べくなされたものであり、重合体1分子あたり少なくとも1つの加水分解性酵素基を含有する加水分解性酵素基含有重合体(A)、および(A)100重量部に対しビスマス化合物(B)を10重量部以下含有する室温硬化性組成物を提供する。

【0006】本発明はまた、重合体1分子あたり少なくとも1つの加水分解性酵素基を含有する加水分解性酵素基含有重合体(A)、(A)100重量部に対しビスマス化合物(B)を10重量部以下および(A)100重量部に対し酸性物質または塩基性物質(C)を10重量部以下含有する室温硬化性組成物を提供する。

【0007】今回、検討の結果、加水分解性酵素基含有重合体の室温における硬化触媒としてビスマス化合物が非常に有効であることが新たに判明した。ビスマス化合物を硬化触媒として使用した硬化性組成物は伸びが改良され、また、安全性の問題も少ない。

【0008】本発明で使用するビスマス化合物としては特開昭61-235420号公報に記載されているようなビスマス塩と炭素数2〜20個好ましくは8〜12個有する有機カルボン酸との反応物があげられる。具体的にはビスマストリス(ネオデカノート)、ビスマストリス(2-エチルヘキソート)等がある。

【0009】ビスマス化合物の使用量は10重量部以下、好ましくは0.01〜5重量部、特に0.01〜3重量部が好ましい。

【0010】本発明ではビスマス化合物は単独で用いてもよいが、酸性物質または塩基性物質と併用することもできる。酸性物質または塩基性物質との併用は硬化促進効果がある。酸性物質または塩基性物質を使用する場合、その使用量は加水分解性酵素基含有重合体に対し10重量部以下、特に0.01〜5重量部が適当である。最も好ましくは0.01〜3重量部である。

【0011】酸性物質としては有機酸または無機酸が使用できるが特に有機カルボン酸化合物が好ましい。例えば酢酸、プロピオン酸、カプロン酸、カプリル酸、ステアリン酸、クエン酸、クロロ酢酸、アクリル酸、メタクリル酸、m-ニトロ安息香酸または、p-ニトロ安息香酸など通常炭素数1〜20の有機カルボン酸が使用できる。また、無機酸としてはクレイやケイ酸アルミニウム等の固体酸が使用できる。

【0012】塩基性物質としては特に有機アミン化合物が好ましく、例えばジエチレントリアミン、トリエチレントラミン、テトラエチレンペンタミン、プテラミン、ヘキサリルアミン、オクタリルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエタノ

50

3

ールアミン、ジブテルアミン、ジエタノールアミン、
N, N, N', N' - テトラメチル-1, 3 - ブタンジ
アミン、ベンジルアミン、ジメチルエチレンジアミン、
ジメチルアミノエタノール、N, N, N', N' - テト
ラメチルエチレンジアミン、トリエチルアミン、N, N
- ジメチルアニリン、ジメチルベンジルアニリン等が使
用できる。

【0013】本発明の加水分解性酵素含有重合体とし
ては、1分子中1個以上の加水分解性酵素基を有し主鎖
が本質的にポリエーテルやポリエステルからなる様々な
重合体を使用できる。具体的には下記の文獻に記載され
ている化合物が挙げられる。

【0014】例えば、特公昭46-12514号公報、
特開平3-47825号公報、特開平3-72527号
公報にはポリオキシアルキレン化合物の末端に下記に述
べような方法で加水分解性酵素基を導入した加水分解
性酵素含有重合体が記載されている。

【0015】特公昭45-38319号公報は特定の結
合基によって結合した加水分解性酵素基を末端に有する
ポリグリコールやポリエステル系の重合体が記載されて
いる。

【0016】特開平3-79627号公報にはアルケ
レンオキシド等のモノエポキシドとアルグリシジルエー
テル等の不飽和複合モノエポキシドとの共重合体に加
水分解性酵素基を導入したものが記載されている。

【0017】更に、水酸基末端ポリブタジエンにプロ
ピレンオキシドなどのアルケレンオキシドを付加して得ら
れる重合体に加水分解性酵素基を導入したものなどの主
鎖が液状ゴムおよび/または水添液状ゴムの残基を有し
かつポリエーテル鎖を有する重合体で分子量300~
30000の加水分解性酵素含有重合体（本出願人の
出願にかかわる特開平2-110588号明細書参照）
を使用できる。

【0018】加水分解性酵素含有重合体の主鎖は本質
的にポリオキシアルキレン鎖からなるか、側鎖にポリオ
キシアルキレン鎖を有するものが好ましい。加水分解性
酵素含有重合体はこのようなポリオキシアルキレン鎖
を有しかつ官能基を有する化合物に加水分解性酵素基
を導入して製造される。

【0019】ポリオキシアルキレン鎖を有する化合物の
ポリオキシアルキレン鎖は、アルカリ金属脂肪酸、複合金
属シアン化物結晶性炭素、金属ポリフッリンなど数種の存在
下少なくとも1個の水酸基を有するポリヒドロキシ化
合物などのイニシエータにアルケレンオキシドなどのモノ
エポキシドなどを反応させて製造される。ポリオキシ
アルキレン鎖を有する化合物の官能基数は2以上が好ま
しく、特に、2または3が好ましい。

【0020】特に好ましい化合物はポリオキシプロピ
レン鎖を有し、2個または3個の水酸基を有する化合物で
ある。具体的にはポリオキシプロピレングリコール、ポリ

4

オキシプロピレントリオール、液状ゴムおよび/または
水添液状ゴムのプロピレンオキシド付加体等である。

【0021】また、下記（1）の方法に用いる場合、ア
リル末端ポリオキシプロピレンモノオールなどのオレフ
イン末端のポリオキシアルキレン化合物も使用できる。

【0022】上記ポリオキシアルキレン鎖を有する化合
物に導入される加水分解性酵素基としては、一般式

（a）で表されるシルル基がよい。

-SiX, R₁, ..., R_n (a)

【0023】式中Rは1個の炭化水素基あるいはハロゲ
ン化炭化水素基であり、炭素数8以下、好ましくは8以
下のアルキル基やフルオロアルキル基である。特に好ま
しくは、メチル基やエチル基などの低級アルキル基であ
る。

【0024】Xは加水分解性基であり、たとえばハロゲ
ン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミド基、ア
ミノ基、アミノオキシ基、ケトキシ基などがある。
これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素
数は8以下が好ましく、特に4以下が好ましい。好まし
い加水分解性基は炭素数4以下の低級アルコキシ基、特
にメトキシ基やエトキシ基である。

【0025】aは1, 2または3であり、特に2または
3であることが好ましい。

【0026】一般式（a）で示されるシルル基は全末端
基中で平均して50%以上、好ましくは70%以上含有
することが好ましい。

【0027】一般式（a）で示されるシルル基のポリオ
キシアルキレン鎖を有する化合物への導入の方法は特に
は限定されないが、例えば以下の方法で導入することが
できる。

【0028】（1）ポリオキシアルキレン鎖を有する化
合物の末端にオレフィン基を導入したものと、一般式
（b）で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方
法。

【0029】HSiX, R₁, ..., R_n (b)

（式中R, X, aは前記に同じ）

【0030】ここでオレフィン基を導入する方法として
は、不飽和基および官能基を有する化合物をポリオキ
シアルキレンを有する化合物の末端が基盤に反応させて、
エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネ
ー結合などにより結合させる方法、あるいはアルケ
レンオキシドを重合する際に、アルグリシジルエーテル
などのオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重
合させることにより側鎖にオレフィン基を導入する方法
などが挙げられる。

【0031】（2）ポリオキシアルキレンを有する化
合物の末端に一般式（c）で表される化合物を反応させる
方法。

【0032】

R₁, ..., -SiX, -R'NCO, ..., (c)

50

(式中R、X、aは前記に同じ。R'は炭素数1〜17の2価炭化水素基。)

【0033】(3)ポリオキシアルキレンを有する化合物の末端にトリレンジオキシアネートなどのポリソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に一般式(d)で表される珪素化合物のW基を反応させる方法。

【0034】 $R_{3-a}SiX_n - R'W \cdots (d)$

(式中R、R'、X、aは前記に同じ。Wは水酸基、カルボキシル基、メルカプト基およびアミノ基(1個または2個)から選ばれた活性水素含有基。)

【0035】(4)ポリオキシアルキレンを有する化合物の末端にオレフィン基を導入し、そのオレフィン基と、Wがメルカプト基である一般式(d)で表される珪素化合物のメルカプト基を反応させる方法。

【0038】本発明における加水分解性珪素基含有化合物は水分と接触すると架橋反応により3次元化して硬化する。

【0037】本発明における加水分解性珪素基含有化合物の分子量は2000〜50000、特に6000〜150000が好ましく、特に、16000〜300000が好ましい。

【0038】本発明の組成物は更に種々の充填剤、添加剤等を含むことができる。充填剤としては炭酸カルシウム、カオリン、タルク、酸化チタン、ケイ酸アルミニウムあるいはカーボンブラック等一般的なものが挙げられるが、硬化を進めるためにはカオリン、ケイ酸アルミニウム等の酸性系充填剤が特に好ましい。

【0039】また、その使用量は加水分解性珪素基含有化合物100重量部に対して0〜300重量部の範囲が好ましい。

【0040】可塑剤としてはDOP(ジオクチルフタレート)、BBP(ブチルベンジルフタレート)、塩素化パラフィン、エポキシ化大豆油その他の通常のものが加水分解性珪素基含有化合物100重量部に対して0〜200重量部の範囲で使用できる。

【0041】架橋防止剤は水添ヒマシ油、無水ケイ酸または有機ベンツナイト等が適当である。老化防止剤は紫外線吸収剤、ラジカル連鎖防止剤、または過酸化分解剤等に分類される各種のものを単独もしくは併用して用いることができる。

【0042】本発明の架橋硬化性組成物の例えば建築用シーリング材として用いる場合、1成分型あるいは2成分型どちらの型にも応用できる。1成分型にする場合は、被組合物を無水状態でユナダー等で調整し、水分を遮断できる容器に詰め製造する。また、2成分型の場合には、硬化を促進する成分とそれ以外の成分を2つに分離して製造する。

【0043】

【実施例】以下に具体的に製造例、実施例および比較例

を挙げて、本発明を説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0044】【製造例】

(重合体A) 特開平3-72527号公報に記載の方法で、ジプロピレングリコールジプロピレノキシドを付加させた分子量17000の線状のポリオキシプロピレノリオール(の末端に-SiCH₃(OCCH₃)₂基を導入した有機重合体。

【0045】(重合体B) 特開平3-72527号公報に記載の方法で、グリセリンにプロピレノキシドを付加させた分子量22000の線状のポリオキシプロピレノリオール(の末端に-SiCH₃(OCCH₃)₂基を導入した有機重合体。

【0046】(重合体C) 特開平3-47825号公報に記載の方法で、ジプロピレングリコールにプロピレノキシドを付加させた分子量10000の線状のポリオキシプロピレノリオールに-SiCH₃(OCCH₃)₂基を導入した有機重合体。

【0047】(重合体D) 特開平2-110588号公報に記載の方法で、水添ポリイソブレンにプロピレノキシドを付加させた分子量2400、官能基数2.2にプロピレノキシドを付加させた分子量10000の架橋性ポリオキシプロピレノリオール(の末端に-SiCH₃(OCCH₃)₂基を導入した有機重合体。

【0048】以下に上記重合体A〜Dを使用して調製した硬化性組成物の例を示す。なお、例1〜7は実施例、例8は比較例を示す。

【0049】【例1】表1に示す重合体各100重量部に対し炭酸カルシウム140重量部、DOP30重量部、酸化チタン20重量部、水添ヒマシ油6重量部、老化防止剤1重量部を重量的に水分の存在しない系で混練した後、表1に示す硬化剤を1重量部添加して均一に混練し硬化性組成物を得た。

【0050】【例2〜8】表1に示す酸性物質または塩基性物質0.3重量部を硬化剤とともに添加すること以外は例1と同様の操作を行って硬化性組成物を得た。

【0051】例1〜8で得た組成物を用い、JIS-5758に則してH型試験片を作製し23℃、80%湿度常圧気下で14日間養生すると、何れの場合も内部まで完全に硬化したゴム状弾性体を得られた。

【0052】これらについて、50mm/minの速度で引っ張り試験を行った結果を表1に示す。

【0053】さらにこれらの硬化物を50℃、30%圧縮の状態で24時間セットし、続いてセットを解除して復元率を測定した結果を併せて表1に示す。

【0054】なお例1〜8で用いた硬化剤、酸性物質及び塩基性物質は次のとおり。

(硬化剤)

触媒化合物E: ビスマス・トリス(エチルヘキサノエー

触媒化合物F: ビスマストリス (ネオデカノエート)

* 塩基性物質: ラウリルアミン

触媒化合物G: オクチル酸スズ

【0056】

【0055】 (酸性物質または塩基性物質)

【表1】

酸性物質: カプリル酸

*

例	1	2	3	4	5	6	7	8	
重合体の種類	A	A	A	A	B	C	D	A	
触媒化合物の種類	E	E	E	F	E	E	E	G	
酸性・塩基性物質	—	塩基	酸	塩基	塩基	塩基	塩基	塩基	
引 張 強 度 測 定 結 果	50%モジュラス (kg/cm ²)	2.1	2.3	2.1	2.4	3.5	4.3	3.7	2.2
	破断強度(kg/cm ²)	9.8	11.6	10.9	11.3	10.3	9.8	12.3	9.1
	伸び (%)	720	770	700	750	400	230	400	480
復 元 率	3時間後 (%)	84	87	83	87	93	95	90	86
	24時間後 (%)	85	90	86	92	95	97	93	90

【0057】

【発明の効果】 本発明により優れた物性を有する硬化性

組成物が得られる。特に従来触媒としてスズ化合物を使用するものに比較して伸びが改良される。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成11年(1999)7月27日

【公開番号】特開平5-39428

【公開日】平成5年(1993)2月19日

【年次号】公開特許公報5-395

【出願番号】特願平3-219271

【国際特許分類第6版】

C08L 101/10 KAR

C08K 5/09

C08L 71/02 LQP

【F I】

C08L 101/10 KAR

C08K 5/09

C08L 71/02 LQP

【手続補正書】

【提出日】平成10年7月22日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書名】明細書

【発明の名称】室温硬化性組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】重合体1分子あたり少なくとも1つの加水分解性珪素基を含有する加水分解性珪素基含有重合体(A)、および(A)100重量部にに対しビスマス化合物(B)を0重量部超10重量部以下含有する室温硬化性組成物。

【請求項2】重合体1分子あたり少なくとも1つの加水分解性珪素基を含有する加水分解性珪素基含有重合体(A)、(A)100重量部にに対しビスマス化合物(B)を0重量部超10重量部以下、および(A)100重量部にに対し酸性物質または塩基性物質(C)を0重量部超10重量部以下含有する室温硬化性組成物。

【請求項3】加水分解性珪素基が下記一般式で表される珪素官能基である、請求項1または請求項2に記載の室温硬化性組成物。

$-SiX_nR_{4-n}$

(式中、Rは1個の炭化水素またはハロゲン炭化水素基、Xは加水分解性基、aは1、2または3の整数)【請求項4】加水分解性珪素基含有重合体(A)の分子量が2000〜50000である、請求項1、請求項2または請求項3に記載の室温硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、加水分解性珪素基含有

重合体を含む室温硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】大気水分中に暴露するとゴム状物質へと硬化しうる珪素官能基含有有機重合体の配合物はシーリング材等の用途に使用されている。

【0003】一方ビスマス化合物は、ウレタン化の触媒として有効であることは既に知られており、例えば特開昭61-235420号公報に記載されている。しかしこれまで、加水分解性珪素基含有重合体の硬化触媒として用いられた例は知られていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来加水分解性珪素基含有重合体を室温で硬化させる触媒としては、スズ、鉛の有機金属触媒を使用することが一般的である。しかしこれらの触媒はポリウレタン製造に適した触媒であり、加水分解性珪素基含有重合体の硬化触媒として使用した場合得られる硬化物の伸びが十分でなく、新たな硬化触媒の開発が望まれている。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、前述の同課題を解決すべくなされたものであり、重合体1分子あたり少なくとも1つの加水分解性珪素基を含有する加水分解性珪素基含有重合体(A)、および(A)100重量部にに対しビスマス化合物(B)を0重量部超10重量部以下含有する室温硬化性組成物を提供する。

【0006】本発明はまた、重合体1分子あたり少なくとも1つの加水分解性珪素基を含有する加水分解性珪素基含有重合体(A)、(A)100重量部にに対しビスマス化合物(B)を0重量部超10重量部以下、および(A)100重量部にに対し酸性物質または塩基性物質(C)を0重量部超10重量部以下含有する室温硬化性組成物を提供する。

【0007】今回、検討の結果、加水分解性酵素含有重合体(A)の量における硬化触媒としてビスマス化合物が非常に有効であることが新たに判明した。ビスマス化合物(B)を硬化触媒として使用した硬化性組成物は伸びが改良され、また、安全性の問題も少ない。

【0008】本発明で使用するビスマス化合物(B)としては特開昭61-235420号公報に記載されているようなビスマス塩と炭素数2〜20個好ましくは8〜12個有する有機カルボン酸との反応物が挙げられる。具体的にはビスマストリス(ネオデカノエート)、ビスマストリス(2-エチルヘキサノエート)等がある。

【0009】ビスマス化合物(B)の使用量は、加水分解性酵素含有重合体(A)100重量部に対し0重量部〜10重量部以下であり、0.01〜5重量部が好ましい。特に0.01〜3重量部が好ましい。

【0010】本発明ではビスマス化合物(B)は単独で用いてもよいが、酸性物質または塩基性物質(C)と併用することもできる。酸性物質または塩基性物質(C)との併用は硬化促進効果がある。酸性物質または塩基性物質(C)を使用する場合、その使用量は加水分解性酵素含有重合体(A)100重量部に対し10重量部以下であり、特に0.001〜5重量部が適当である。最も好ましくは0.01〜3重量部である。

【0011】酸性物質としては有機酸または無機酸が使用できるが特に有機カルボン酸化合物が好ましい。例えば酢酸、プロピオン酸、カプロン酸、カプリル酸、ステアリン酸、ラウリン酸、クロル酢酸、アクリル酸、メタクリル酸、 α -ニトロ安息香酸または、 p -ニトロ安息香酸など通常炭素数1〜20の有機カルボン酸が使用できる。また、無機酸としてはクレイやケイ酸アルミニウム等の固相酸が使用できる。

【0012】塩基性物質としては特に有機アミン化合物が好ましく、例えばジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、テトラエチレントリアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエタノールアミン、ジブチルアミン、ジエタノールアミン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-ブタンジアミン、ベンジルアミン、ジメチルエチレンジアミン、ジメチルアミノエタノール、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、トリエチルアミン、N,N'-ジメチルアニリン、ジメチルベンジルアニリン等が使用できる。

【0013】本発明の加水分解性酵素含有重合体(A)としては、1分子中1個以上の加水分解性酵素基を有し主鎖が本質的にポリエーテルやポリエステルからなる線状重合体化合物が使用できる。具体的には下記文獻に記載されている化合物が挙げられる。

【0014】例えば、特公昭46-12514号公報、

特開平3-47825号公報、特開平3-72527号公報にはポリオキシアルキレン化合物の末端に下記に述べるような方法で加水分解性酵素基を導入した加水分解性酵素含有重合体化合物が記載されている。

【0015】特公昭45-38319号公報には特定の結合基によって結合した加水分解性酵素基を末端に有するポリグリコールやポリエステル系の重合体化合物が記載されている。

【0016】特開平3-79327号公報にはアルキレンオキシド等のモノエポキシドとアリルグリシジルエーテル等の不飽和基含有モノエポキシドとの共重合体に加水分解性酵素基を導入したものが記載されている。

【0017】更に、水酸基末端ポリブタジエンにプロピレンオキシドなどのアルキレンオキシドを付加して得られる重合体に加水分解性酵素基を導入したものの主鎖が液状ゴムおよびまたは水添液状ゴムの残基を有しかつポリエーテル鎖を有する重合体鎖で分子量300〜30000の加水分解性酵素含有重合体(本出願人の出願にかかわる特開平2-110588号明細書参照)を使用できる。

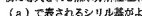
【0018】加水分解性酵素含有重合体(A)の主鎖は本質的にポリオキシアルキレン鎖からなるが、側鎖にポリオキシアルキレン鎖を有するものが好ましい。加水分解性酵素含有重合体はこのようなポリオキシアルキレン鎖を有しかつ官能基を有する化合物に加水分解性酵素基を導入して製造される。

【0019】ポリオキシアルキレン鎖を有する化合物のポリオキシアルキレン鎖は、アルカリ金属触媒、複合金属シアン化合物錯体触媒、金属ポリフィリンなどの触媒の存在下少なくとも1個の水酸基を有するヒドロキシ化合物などのイニシエータにアルキレンオキシドなどのモノエポキシドなどを反応させて製造される。ポリオキシアルキレン鎖を有する化合物の官能基数は2以上が好ましく、特に、2または3が好ましい。

【0020】特に好ましい化合物はポリオキシプロピレン鎖を有し、2個または3個の水酸基を有する化合物である。具体的にはポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシプロピレントリオール、液状ゴムおよびまたは水添液状ゴムのプロピレンオキシド付加体等である。

【0021】また、下記(1)の方法に用いる場合、アリル末端ポリオキシプロピレンモノオールなどのオレフィン末端のポリオキシアルキレン化合物も使用できる。

【0022】上記ポリオキシアルキレン鎖を有する化合物に導入される加水分解性酵素基としては、一般式



【0023】式中Rは1個の炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基であり、炭素数8以下、好ましくは8以下のアルキル基やフルオロアルキル基である。特に好ましくは、メチル基やエチル基などの低級アルキル基であ

る。

【0024】Xは加水分解性基であり、例えばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミド基、アミノ基、アミノキシ基、ケトキシメートなどがある。これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下が好ましく、特に4以下が好ましい。好ましい加水分解性基は炭素数4以下の低級アルコキシ基、特にメトキシ基やエトキシ基である。

【0025】aは1、2または3であり、特に2または3であることが好ましい。

【0026】一般式(a)で表されるシル基は全末端基中で平均して50%以上、好ましくは70%以上含有することが好ましい。

【0027】一般式(a)で表されるシル基のポリオキシアルキレン鎖を有する化合物への導入の方法は特に限定されないが、例えば以下の方法で導入することができる。

【0028】(1)ポリオキシアルキレン鎖を有する化合物の末端にオレフィン基を導入したものと、一般式(b)で表されるヒドロシル化合物を反応させる方法。

【0029】 $\text{HSiX}_a\text{R}_{3-a} \cdots (b)$

(式中R、X、aは前記に同じ)

【0030】ここでオレフィン基を導入する方法としては、不飽和基および官能基を有する化合物をポリオキシアルキレンを有する化合物の末端水酸基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合などにより結合させる方法、またはアルキレンオキシドを重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどのオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることにより側鎖にオレフィン基を導入する方法などが挙げられる。

【0031】(2)ポリオキシアルキレンを有する化合物の末端に一般式(c)で表される化合物を反応させる方法。

【0032】

$\text{R}_1\text{X}_a - \text{SiX}_b - \text{R}^1\text{NCO} \cdots (c)$

(式中R、X、aは前記に同じ、R¹は炭素数1~17の2価炭化水素基。)

【0033】(3)ポリオキシアルキレンを有する化合物の末端にトリス(ジシアンエート)などのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に一般式(d)で表される珪素化合物の珪素を反応させる方法。

【0034】 $\text{R}_1\text{X}_a - \text{SiX}_b - \text{R}^1\text{W} \cdots (d)$

(式中R、R¹、X、aは前記に同じ、Wは水酸基、カルボキシ基、メルカプト基およびアミノ基(1級または2級)から選ばれた活性水素含有基。)

【0035】(4)ポリオキシアルキレンを有する化合物の末端にオレフィン基を導入し、そのオレフィン基

と、Wがメルカプト基である一般式(d)で表される珪素化合物のメルカプト基を反応させる方法。

【0036】本発明における加水分解性珪素基含有重合体(A)は水分と接触すると架橋反応により3次元化して硬化する。

【0037】本発明における加水分解性珪素基含有重合体(A)の分子量は2000~50000、特に8000~50000が好ましく、16000~30000が最も好ましい。

【0038】本発明の組成物は更に様々な充填剤、添加剤等を含むことができる。充填剤としては炭酸カルシウム、カオリン、タルク、酸化チタン、ケイ酸アルミニウムまたはカーボンブラック等一般的なものが挙げられるが、硬化を進めるためにはカオリン、ケイ酸アルミニウム等の酸性系充填剤が特に好ましい。

【0039】これらは必須ではないが、使用する場合、その使用量は加水分解性珪素基含有重合体(A)100重量部に対して0重量部超300重量部以下の範囲が好ましい。

【0040】可塑剤としてはDOP(ジオクチルフタレート)、BBP(ブチルベンジルフタレート)、塩素化パラフィン、エポキシ化大豆油その他の通常のものが加水分解性珪素基含有重合体(A)100重量部に対して0重量部超200重量部以下の範囲で使用できる。

【0041】たれ防止剤は水添ヒマシ油、無水ケイ酸または有機ペントナイト等が適当である。たれ防止剤は架外顔料収剤、ラジカル連鎖終止剤、または過酸化水素分解剤に分類される各種のものを単独でまたは併用して用いることができる。

【0042】本発明の室温硬化性組成物は例えば建築用シーリング材として用いる場合、1成分型または2成分型どちらの型にも応用できる。1成分型にする場合は、架橋成分を無水状態にて調整し、水分を調整できる容器に詰めて製造する。また、2成分型の場合には、硬化を促進する成分とそれ以外の成分を2つに分離して製造する。

【0043】

【実施例】以下に具体的に製造例、実施例および比較例を挙げて、本発明を説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0044】【製造例】

(重合体A) 特開平3-72527号公報に記載の方法で、ジプロピレングリコールにプロピレンオキシドを付加させた分子量17000の線状のポリオキシプロピレンポリオールに末端に-SiCH₃(OCH₃)₂基を導入した有機重合体。

【0045】(重合体B) 特開平3-72527号公報に記載の方法で、グリセリンにプロピレンオキシドを付加させた分子量22000の線状のポリオキシプロピレンポリオールに末端に-SiCH₃(OCH₃)₂基を

導入した有機重合体。

【0046】(重合体C) 特開平3-47825号公報に記載の方法で、ジプロピレングリコールにプロピレンオキシドを付加させた分子重10000の線状のポリオキシプロピレンポリオールに-SiCH₃、(OCH₃)₂基を導入した有機重合体。

【0047】(重合体D) 特開平2-110588号公報に記載の方法で、水添ポリイソブレン系ポリオール(出光石油化学製エポール; 分子重2400、平均官能基数2.2)にプロピレンオキシドを付加させた分子重10000の変成オキシプロピレン化合物の末端に-SiCH₃、(OCH₃)₂基を導入した有機重合体。

【0048】以下に上記重合体A～Dを使用して調製した硬化性組成物の例を示す。なお、例1～7は実施例、例8は比較例を示す。

【0049】【例1】表1に示す重合体各100重量部に対し炭酸カルシウム140重量部、DOP30重量部、酸化チタン20重量部、水添ヒマシ油15重量部、老化防止剤1重量部を実質的に水分の存在しない系で混練した後、表1に示す硬化触媒を1重量部添加して均一に混練し硬化性組成物を得た。

【0050】【例2～8】表1に示す酸性物質または塩基性物質0.3重量部を硬化触媒とともに添加すること*

* 以外は例1と同様の操作を行って硬化性組成物を得た。

【0051】例1～8で得た組成物を用い、JIS-A5758に則してH型試験片を作製し23°C、80%湿度雰囲気下で14日間養生すると、いずれの場合も内部まで完全に硬化したゴム状弾性体が得られた。

【0052】これらについて、50mm/minの速度で引っ張り試験を行った結果を表1に示す。

【0053】さらにこれらの硬化物を50°C、30%圧縮の状態で24時間セットし、続いてセットを解除して復元率を測定した結果を併せて表1に示す。

【0054】なお例1～8で用いた硬化触媒、酸性物質及び塩基性物質は次のとおり。

(硬化触媒)

触媒化合物E: ビスマスートリス(2-エチルヘキサノエート)

触媒化合物F: ビスマスートリス(ネオデカノエート)

触媒化合物G: 2-エチルヘキサノエートスズ

【0055】(酸性物質または塩基性物質)

酸性物質: カブリン酸

塩基性物質: ラウリルアミン

【0056】

【表1】

例	1	2	3	4	5	6	7	8
重合体の種類	A	A	A	A	B	C	D	A
触媒化合物の種類	E	E	E	F	E	E	E	G
酸性・塩基性物質	—	塩基	酸	塩基	塩基	塩基	塩基	塩基
引張試験								
50%モジュラス(kg/cm ²)	2.1	2.3	2.1	2.4	3.5	4.3	3.7	2.2
軟断強度(kg/cm ²)	9.8	11.6	10.9	11.3	10.3	9.8	12.3	9.1
伸び(%)	720	770	700	750	400	230	400	480
復元率								
3時間後(%)	84	87	83	87	93	95	90	86
24時間後(%)	85	90	86	92	95	97	93	90

【0057】

【発明の効果】本発明により優れた物性を有する硬化性

組成物が得られる。特に従来触媒としてスズ化合物を使用するものに比較して伸びが改良される。